

Title	混合液,化学反応の流体力学的揺動 (確率過程論と開放系の統計力学)
Author(s)	植山, 宏
Citation	数理解析研究所講究録 (1979), 367: 173-189
Issue Date	1979-10
URL	http://hdl.handle.net/2433/104617
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

混合液, 化学反応液の流体力学的揺動

阪大 教養* 植山 宏

§ 1. (序) ランダウとリフシッツ ("Fluid Mechanics," chap. 17) によれば, 流体のストレス・テンソルや熱流ベクトルは普通の速度-又は温度-勾配に關係する部分以外に, 自然に生じる局所的部分, 即ちランダム量と云う部分を含んでいる。この量の自乗平均等は線型ランジュバン方程式に準じて求められる。所で, 流体力学の基本方程式はボルツマン方程式より導かれるものだから, 後者にもこの種のランダム量が含まれる筈である。この様な観点より, 線型化ボルツマン方程式を確率論的なものに拡張する試みがウーレンベック等 (Phys. Fluid 13 (1970) 2881) によって為されている。しかし, こゝで導入されたランダム量の物理的意味は明かではなく, 更に線型近似の為に流体力学の基本方程式は完全な形では導出されない。

* マックス・プランク研に滞在中の仕事です。

本稿では、線型近似を用いずにホルツマン方程式を確率論的に拡張し、この拡張された式より揺動のある場合の流体力学の基本式を導出する。基本的な物理法則としては、微視的な力学ではなく、これより粗視化 (coarse-graining) 等によって導かれ得るマスター方程式を採用する。(マスター方程式という語は近時往々、出生死滅過程の基本式の意味でも用いられるが、こゝでは元義通り、位相空間での運動学的方程式の意味で用いる。) まづ一成分系に就いて基本的な方法を述べ、次いで多成分系に拡張し、更に化学反応のある系に拡張する。

§2. 一成分系

2-1: 基本法則として N 粒子系の分布 (密度) 函数 $f = f(x_1, v_1, \dots, x_N, v_N, t)$ の満すマスター方程式を採用する;

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \sum_{i=1}^N v_i \frac{\partial}{\partial x_i} f = \sum_{(k, l)} J_{kl} f ; \quad (1)$$

$$J_{kl} f = \delta(x_k - x_l) \iint dv'_k dv'_l \{ W(v_k, v_l, v'_k, v'_l) f(\dots x_k, v'_k, \dots x_l, v'_l) - W(v'_k, v'_l, v_k, v_l) f(\dots x_k, v_k, \dots x_l, v_l) \},$$

座標 $\{x_k, v_k\}$ はすべてベクトル量であるが簡単の爲、空間一次元系の如くスカラーの様な表記をする。この f によって

任意の物理量 $P = P(\Gamma) \equiv P(x_1, v_1, \dots, x_N, v_N)$ の期待値が求まる；

$$\langle P \rangle_t = \int d\Gamma P(\Gamma) f(\Gamma, t).$$

特別な場合として、

$$\frac{d}{dt} \langle x_i \rangle_t = \langle v_i \rangle_t ; \quad \frac{d}{dt} \langle v_i \rangle_t = \langle F_i \rangle_t, \quad (2)$$

$$F_i = \frac{1}{2} \sum_j \delta(x_i - x_j) \iint dv'_i dv'_j (v'_i - v'_j) W(v'_i, v'_j, v_i, v_j),$$

を得る。ある時刻 t において各粒子の座標がすべて分っていると言う条件 ($f(\Gamma, t)$ がデルタ函数) の下で、微小な時間 τ 後の値は次のようになる；

$$\langle x_i \rangle_{t+\tau} = x_i + \tau v_i ; \quad \langle v_i \rangle_{t+\tau} = v_i + \tau F_i, \quad (3)$$

式(3)は運動方程式と類似しているが、他の物理量、例えば $\langle v_i^2 \rangle_{t+\tau}$ を与えるものではない。

今、ランダム量 ξ_i を導入して、(3)の代りに、

$$x_i(t+\tau) = x_i + \tau v_i ; \quad v_i(t+\tau) = v_i + \tau F_i + \xi_i, \quad (4)$$

と書き、任意の物理量 P に対し

$$\langle P \rangle_{t+\tau} = \overline{P(\dots x_i(t+\tau), v_i(t+\tau), \dots)} \quad (5)$$

なる様にランダム量の自乗平均等を定める。

この結果は

$$\begin{aligned} \overline{\xi_i} &= 0; \quad \overline{\xi_i^m} = \tau \sum_j \delta(x_i - x_j) \alpha_{m0}(v_i, v_j); \quad m \geq 1, \\ \overline{\xi_i^m \xi_j^n} &= \tau \delta(x_i - x_j) \alpha_{mn}(v_i, v_j), \quad \overline{\xi_i^m \xi_j^n \xi_k^l} = 0 \quad \substack{i, j, k \\ \neq l} \end{aligned} \quad (6)$$

となり，自己無矛盾である。但し，

$$\alpha_{mn}(v_i, v_j) \equiv \iint dv'_i dv'_j (v'_i - v_i)^m (v'_j - v_j)^n W(v'_i, v'_j, v_i, v_j).$$

確率論的方程式 (4) は，式 (5) が成立するという意味でマスター方程式と同等である。式 (4) で $x_i \rightarrow x_i(t)$, $v_i \rightarrow v_i(t)$, $\xi_i \rightarrow \xi_i(t)$ と書き直せば，“時刻 t で各粒子の座標がすべて分かっているという条件”を仮定することが出来，任意の時刻について (5) が成立する。マスター方程式が分布函数の時間発展を記述するのに対し，式 (4) は（上記書き換を (2)）各粒子の運動方程式を与える。

2-2: 次に“一体分布 g ”を導入する:

$$g(X, V, s) = \sum_i \delta(X - x_i(s)) \delta(V - v_i(s)). \quad (7)$$

但し， $\{x_i(s), v_i(s)\}$ は“運動方程式” (4) の解とする。

$g(X, V, t+\tau)$ の表式に現れる $\{x_i(t+\tau), v_i(t+\tau)\}$ に式 (4) を代入してとでるの中間数に展開し，式 (6) により平均によ

、で残る部分と消える部分に分けると次式が得られる：

$$g(X, V, t+\tau) = g(X, V, t) - \tau V \frac{\partial}{\partial X} g(X, V, t) + \tau J(g) + \Xi(X, V, t), \quad (8)$$

但し、

$$J(g) = \frac{1}{2} \iint \{ W(V, V_1, V', V'_1) g(X, V', t) g(X, V_1, t) - W(V', V'_1, V, V_1) g(X, V, t) g(X, V_1, t) \} dV' dV'_1, \quad (9)$$

$$\Xi(X, V, t) = \sum_i \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} (\xi_i^m - \overline{\xi_i^m}) \frac{\partial^m}{\partial V^m} g(X, V, t). \quad (10)$$

式(10)より、(6)を用いて計算すると次の結果を得る：

$$\overline{\Xi(X, V, t)} = 0,$$

$$\overline{\Xi(X, V, t) \Xi(X', V', t)} = \frac{1}{2} \tau \delta(X-X') \int \dots \int dV_1 dV_2 dV'_1 dV'_2 \times \Delta[\delta_V] \Delta[\delta_{V'}] W(V_1, V_2, V'_1, V'_2) g(X, V_1, t) g(X, V'_1, t), \quad (11)$$

$$\overline{\Xi(X, V, t) \Xi(X', V', t) \Xi(X'', V'', t)} = \frac{1}{2} \tau \delta(X-X') \delta(X'-X'') \times \int \dots \int dV_1 dV_2 dV'_1 dV'_2 \Delta[\delta_V] \Delta[\delta_{V'}] \Delta[\delta_{V''}] W(V_1, V_2, V'_1, V'_2) g(X, V_1, t) g(X, V'_1, t) \dots \text{etc.} \quad (12)$$

$$\text{但し、} \Delta[\delta_V] = \delta(V-V_1) + \delta(V-V_2) - \delta(V-V'_1) - \delta(V-V'_2).$$

最後に、形式的に極限 $\tau \rightarrow 0$ をとれば

$$\frac{\partial}{\partial t} g(X, V, t) + V \frac{\partial}{\partial X} g = J(g) + r(X, V, t), \quad (13)$$

$$\text{但し、} r(X, V, t) = \lim \Xi(X, V, t) / \tau, \quad \text{を得る。}$$

又, 式(11), (12) より

$$\overline{r(x, v, t) r(x', v', t')} = \frac{1}{2} \delta(t-t') \delta(x-x') \int \cdots \int dv_1 dv_2 dv_1' dv_2' \\ \times \Delta[\delta v] \Delta[\delta v'] W(v_1, v_2, v_1', v_2') g(x, v_1', t) g(x, v_2', t) \quad (14)$$

等が得られる。

式(13)が確率論的ボルツマン方程式であり, そのランダム量(又は, 力)は式(12)より分る様に非ガウス的なデルタ相関過程であり, その二時刻相関函数は式(14)で与えられる。

注意すべき事は, マスター方程式より確率論的ボルツマン方程式が「衝突数の仮定」といった特別の近似を用いずに導かれている点である。この定式化では, 「衝突数の仮定」はランダム量 $r(x, v, t)$ を省略する事に対応する。

2-3: 衝突によって不変な量を $\psi_\alpha(v)$ とする ($\psi_\alpha = 1, v_x, v_y, v_z, mv^2/2$)。これらは

$$\Delta[\psi_\alpha(v)] W(v_1, v_2, v_1', v_2') = 0$$

を満たす。故に, 保存量 $\rho_\alpha(x) = \int \psi_\alpha(v) g(x, v, t) dv$ の運動方程式を考えれば, 式(13)の右辺の衝突演算子の項もランダム量の項も効果を及ぼさない。故に, 分子間の衝突が十分の頻度で生じているという流体力学的な条件下では式(13)のゼロ近似の解は, 保存量よりの4要素分布, 即ち, 局所平衡分布 F で与えられる:

$$F(x, C, t) = n (\beta/2\pi)^{3/2} \exp \{-\beta(u-v)^2\},$$

但し, $C = v - u$, n : 数密度 etc..

カイ近似は

$$g(x, v, t) = F(x, C, t) \{1 + \Phi(x, C, t)\} \quad (15)$$

とあって, Φ を小さい量と考え線型化すればよい。(エンスユグとチャフマンの展開)。式(13)より

$$n^2 I[\Phi] = -\mathcal{D}[F] + r(x, v, t), \quad (16)$$

$$\text{但し, } I[\Phi] = -\frac{1}{2n^2} \int \dots \int dv_1 dv' dv'_1 W(v, v_1, v', v'_1) F(v') F(v'_1) \Delta[\Phi],$$

$$\mathcal{D}[F] = \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial x} \right) F.$$

又, この近似では式(14)の右辺の g を F で置換してよいであろう。よく知っている様に, 衝突演算子 $I[\Phi]$ は実は線型積分演算子であり, 式(16)は形式的に

$$\Phi = -I^{-1}[\mathcal{D}(F)/n^2] + I^{-1}[r(x, v, t)/n^2] \quad (17)$$

と解ける。ストレス・テンソル(又は熱流ベクトル)は Φ について線型な量である:

$$p_{\mu\nu} - p\delta_{\mu\nu} = \int C_\mu C_\nu F \Phi dC, \quad (18)$$

$$q_\mu = \frac{m}{2} \int C^2 C_\mu F \Phi dC$$

従つて、これらの量も式(17)の右辺の二項の夫々の寄与の和として与えられる。第一項の寄与については従来の研究で明らかにされている様に、速度勾配(又は、温度勾配)に関する部分を与え、第二項の寄与がランダム量を与える。式(14)に基づいて、衝突演算子 $I[\Phi]$ の性質、及び輸送係数のこの演算子の固有函数による表式等を駆使すれば、ランダム量の自乗平均(相関函数)を求め易い事が出来る。結果は、ランダウヒリフシッツの表式と一致する。

§3. 多成分系 (混合液)

3-1: 多成分系を位相空間で記述する際には、各粒子は位置と速度の他に分子種で指定される。これをまとめて、

$a_i = (x_i, v_i, \alpha_i)$ と書く。マスター方程式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(a_1, \dots, a_N, t) + \sum_i v_i \frac{\partial}{\partial x_i} f \\ = \sum_{(i,j)} \iint \{ W(a_i, a_j, a'_i, a'_j) f(a_1, \dots, a'_i \dots a'_j \dots a_N, t) \\ - W(a'_i, a'_j, a_i, a_j) f(a_1, \dots, a_N, t) \} da'_i da'_j \end{aligned} \quad (19)$$

となる。但し、 $\int da_i \equiv \sum_{\alpha_i} \iint dx_i dv_i$ 。今まで同様、衝突は局所的と考へれば次の様に書ける：

$$W(a_i, a_j, a'_i, a'_j) = \delta(x_i - x_j) \delta(x'_i - x_i) \delta(x_j - x'_j) W(v_i, v_j, v'_i, v'_j, \alpha_i, \alpha_j, \alpha'_i, \alpha'_j)$$

この $W(u_i, u_j, u_i', u_j'; \alpha_i, \alpha_j, \alpha_i', \alpha_j')$ が $\alpha_i = \alpha_i'$ 且 $\alpha_j = \alpha_j'$ の時のみ値をとれば, 衝突によって分子種が変化しない弾性衝突を表し, それ以外にも値をとれば 化学反応 $\alpha_i' + \alpha_j' \rightarrow \alpha_i + \alpha_j$ を伴う非弾性衝突を表す。

一様分布

$$g_\alpha(X, V, t) = \sum_i \delta_\alpha \alpha_i(t) \delta(X - x_i(t)) \delta(V - v_i(t))$$

は次の確率論的ボルツマン方程式を満たす:

$$\partial_t [g_\alpha] = J_\alpha[\{g_\beta\}] + r_\alpha(X, V, t), \quad (20)$$

但し

$$J_\alpha[\{g_\beta\}] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1 \alpha_1'} \iint dV_1 dV_1'$$

$$\times \{ W(u, v_1, v_1', \alpha, \alpha_1, \alpha_1') g_{\alpha'}(X, V_1', t) g_{\alpha_1}(X, V_1, t) \\ - W(v_1', v_1, v, v_1, \alpha_1', \alpha, \alpha_1) g_\alpha(X, V, t) g_{\alpha_1}(X, V_1, t) \},$$

$$\overline{r_\alpha(X, V, t) r_{\alpha'}(X', V_1', t')} = \frac{1}{2} \delta(t-t') \delta(X-X') 4\eta^2 [\delta_{V\alpha}, \delta_{V\alpha'}],$$

ここで, δ の函数の内積は次式で定義する:

$$[\Phi, \Psi] = \frac{1}{4\eta^2} \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1' \alpha_2'} \int \cdots \int dV_1 dV_2 dV_1' dV_2' \Delta[\Phi] \Delta[\Psi] \\ \times W(u_1, u_2, u_1', u_2', \alpha_1, \alpha_2, \alpha_1', \alpha_2') g_{\alpha_1'}(X, V_1', t) g_{\alpha_2'}(X, V_2', t) \\ \Delta[\Phi] = \Phi(u_1, \alpha_1) + \Phi(u_2, \alpha_2) - \Phi(u_1', \alpha_1') - \Phi(u_2', \alpha_2') \quad (21)$$

又, $\delta_{V\alpha}$ は函数を表す; $\delta_{V\alpha}(\xi, \eta) = \delta(V-\xi) \delta\alpha\eta$.

3-2: 混合液 (化学反応の生じない) の場合について,
式 (20) の解を考える。衝突頻度の十分大きい領域では
局所平衡分布 F_α よりのずれは小さいと考えてよい:

$$g_\alpha(x, u, t) = F_\alpha(x, C, t) \{1 + \Phi_\alpha(x, C, t)\}. \quad (22)$$

以下, 2-3 節の議論をそのまま多成分系に拡張する事が出来る。
その結果, ストレス・テンソル $p_{\mu\nu}$, 拡散速度ベ
クトル $W_{\mu\alpha}$, 及び 熱流ベクトル q_μ は普通の速度勾配,
濃度勾配, 温度勾配に関する部分 ($p'_{\mu\nu}$ 等) 以外にラン
ダム量の部分 ($p''_{\mu\nu}$ 等) を含み, この部分の自乗平均は輸送
係数によって次式の様に見える:

$$\begin{aligned} \overline{p''_{\mu\nu}(x, t) p''_{\mu'\nu'}(x', t')} &= 2\eta kT \delta(x-x') \delta(t-t') \\ &\quad \times (\delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} + \delta_{\mu\nu'} \delta_{\nu\mu'} - \frac{2}{3} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'}), \\ \overline{W''_{\mu\alpha}(x, t) W''_{\mu'\alpha'}(x', t')} &= \frac{2}{n} D_{\alpha\alpha'} \delta_{\mu\mu'} \delta(x-x') \delta(t-t'), \\ \overline{q''_{\mu\alpha}(x, t) q''_{\mu'\alpha'}(x', t')} &= 2\chi kT^2 \delta_{\mu\mu'} \delta(x-x') \delta(t-t'), \\ \overline{W''_{\mu\alpha}(x, t) q''_{\mu'\alpha'}(x', t')} &= 2kT D_{T\alpha} \delta_{\mu\mu'} \delta(x-x') \delta(t-t'). \end{aligned} \quad (23)$$

輸送係数の定義はヴァルドマン (Handbuch d. Physik VII 1958)
による。この結果は一成分系のランダウ & リフシッツの
表式の拡張になっている。

§4. 化学反応液

4-1: 化学反応のある場合には 3-1 節の $W = W(v_i, v_j, \dots, \alpha'_i, \alpha'_j)$

は

$$W = W^{el} + W^{inel}$$

と二つの部分よりなる。従って、衝突演算子 J_α 及び、ランダム量 r_α も同様に二つの部分に分解される。通常の化学反応液では、ほとんどすべての衝突は弾性的であり、反応を伴う非弾性衝突は分布の裾で例外的に生じる。故に、この場合にも式 (22) の Φ_α は小さい量と考えてよく、

$$\mathcal{Q}(F_\alpha) = -\sum_\beta n_\alpha n_\beta I_{\alpha\beta}[\Phi] + J_\alpha^{inel}(F) + R_\alpha(\alpha, v, t) \quad (24)$$

を得る。但し、 $I_{\alpha\beta}$ は α 種分子と β 種分子の間の^{弾性}衝突を表す、線型積分演算子である。式 (24) が $\{\Phi_\alpha\}$ には可解である条件 (の一つ) として、化学反応の寄与を $(\dots)_{inel}$ とし

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial t}\right)_{inel} = & \sum_{\alpha_1 \alpha'_1 \alpha'_1} \{ K_{\alpha \alpha_1 \alpha'_1} n_{\alpha_1} n_{\alpha'_1} \\ & - K_{\alpha'_1 \alpha'_1 \alpha \alpha_1} n_\alpha n_{\alpha_1} \} + R_\alpha(\alpha, t), \end{aligned} \quad (25)$$

を得る。行列 K は、 W^{inel} の速度依存性を局所平衡分布によつて平均したものである。ランダム量の自乗平均は、

$$\overline{R_\alpha(x,t) R_{\alpha'}(x',t')} = \frac{1}{2} \delta(x-x') \delta(t-t') \\ \times \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha'_1 \alpha'_2} K_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha'_1 \alpha'_2} n_{\alpha'_1} n_{\alpha'_2} \bar{\Delta}[\delta_\alpha] \bar{\Delta}[\delta_{\alpha'}], \quad (26)$$

となる。但し,

$$\bar{\Delta}[\delta_\alpha] = \delta_{\alpha\alpha_1} + \delta_{\alpha\alpha_2} - \delta_{\alpha\alpha'_1} - \delta_{\alpha\alpha'_2}.$$

式(26) は二分子反応の揺動散逸定理である。

4-2: 拡散及び化学反応のある系では, フリコジン等の云う所の「散逸的構造」が形成され得る。この為には, 二分子反応だけでは不十分で $2X+Y \rightleftharpoons 3X$ といった三分子反応や $A \rightleftharpoons X$ といった一分子反応も考えねばならない。

この為には, 式(19) を三分子衝突等

$$W(u_i, u_j, u_k, u'_i, u'_j, u'_k, \alpha_i, \alpha_j, \alpha_k, \alpha'_i, \alpha'_j, \alpha'_k)$$

を含む様拡張しなければならない。簡単の為, 弾性衝突はすべて二分子衝突とし, 非弾性衝突に三分子衝突や“一分子衝突”を考へる事とする。故に, 式(24) の $J_\alpha^{inel}(F)$ 但ラニラム量 n_α の非弾性部分だけが変更を受ける。結果は,

$$\left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial t}\right)_{tri} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha_2 \alpha_3 \alpha'_2 \alpha'_3} \{ K_{\alpha \alpha_2 \alpha_3 \alpha'_2 \alpha'_3} n_{\alpha'_2} n_{\alpha'_3} \\ - K_{\alpha'_2 \alpha'_3 \alpha \alpha_2 \alpha_3} n_\alpha n_{\alpha_2} n_{\alpha_3} \} + R_{tri \alpha}(x,t), \quad (27)$$

$$\overline{R_{tri\alpha}(\alpha, t) R_{tri\alpha'}(\alpha', t')} = \frac{1}{6} \delta(\alpha - \alpha') \delta(t - t') \\ \times \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_3} K_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3} \bar{\Delta}_3(\delta\alpha) \bar{\Delta}_3(\delta\alpha') \quad (28)$$

$$\bar{\Delta}_3(\delta\alpha) = \delta\alpha\alpha_1 + \delta\alpha\alpha_2 + \delta\alpha\alpha_3 - \delta\alpha\alpha'_1 - \delta\alpha\alpha'_2 - \delta\alpha\alpha'_3.$$

となる。同様に一分子反応については

$$\left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial t}\right)_{uni} = \sum_{\alpha'} \{ K_{\alpha\alpha'} n_{\alpha'} - K_{\alpha'\alpha} n_\alpha \} + R_\alpha^{uni}(\alpha, t), \quad (29)$$

$$\overline{R_\alpha^{uni}(\alpha, t) R_{\alpha'}^{uni}(\alpha', t')} = \delta(t - t') \delta(\alpha - \alpha') \\ \times \sum_{\alpha_1 \alpha'_1} (\delta\alpha\alpha_1 - \delta\alpha\alpha'_1) (\delta\alpha\alpha_1 - \delta\alpha\alpha'_1) K_{\alpha_1 \alpha'_1} n_{\alpha'_1}, \quad (30)$$

が得られる。

4-3: 例として、散逸的構造を与える単純なモデルとして、フリゴジン算によってよく研究されている反応系について上述の結果を組合せてみると、次のランジュバン方程式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t} X = k_1 A + k_2 X^2 Y - k_3 B X - k_4 X + D_1 \nabla^2 X + R_X(\alpha, t), \\ \frac{\partial}{\partial t} Y = k_3 B X - k_2 X^2 Y + D_2 \nabla^2 Y + R_Y(\alpha, t), \quad (31)$$

但し、 $X = n_X$ etc, 又 A, B は常に一定の濃度を保つとする。

式(31)のランダム量 R_X, R_Y のない式はかなり十分に研究されている。 R_X, R_Y の自乗平均も上述の拡散及び各反応の寄与の和として与えられるが、ホワイトノイズ $\{\xi_i\}$

$$\overline{\xi_i(x,t) \xi_j(x',t')} = \delta_{ij} \delta(x-x') \delta(t-t')$$

の和として書くのが便利と思われる：

$$R_\alpha(x,t) = \sum_{i=1}^3 \sigma_{\alpha i} \xi_i(x,t), \quad (\alpha=X,Y) \quad (32)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{X1} = \sigma_{Y1} = \sqrt{\frac{1}{3} k_2 X^2 Y + \frac{1}{2} k_3 B X} \\ \sigma_{X2} = \sqrt{k_1 A + k_4 X}, \quad \sigma_{Y2} = 0 \\ \sigma_{X3} = \sigma_{Y3} = \sqrt{\frac{2D}{n}} \sqrt{XY}, \end{array} \right.$$

但し、簡単の為 $D_1 = D_2 = D$ の場合のみ記した。 ∇ は勾配、 ξ_3 は3つの独立なノイズよりなるベクトル量とする。

§5. 終りに

以上、拡散や化学反応のある場合を含めて、流体力場の揺動を論じる基本的なランジュバン方程式が明かにされた。この揺動は一般に小さなものであるが、散逸的構造の出現に際して臨界現象として観測される可能性がある。式(31)を解く事が重要な課題である。

研究会の席上、以上の議論に現れるランダム量の性格が問題となった。確率論的ボルツマン方程式 (13) のランダム量は (12) より分る様に非ガウスの、かつポアソンのものである。この性格は、式 (17), (18) を通じてストレステンソルのランダム部分にも引継がれている。他方、マスター方程式は系の容量が無限大の極限で“フォッカー・プランク方程式”に漸近するという議論が最近よく為されている

(伊藤秀美氏の講演等)。この種の議論が援用できると都合が良いけれども、本稿で云うマスター方程式は、これらの議論のマスター方程式とは別の方程式の様である。本稿で云うマスター方程式の変数は各粒子の位置及び速度ベクトルであって示量変数ではないし、他に系の容量に関係した小さいパラメーターは現れない。式 (1) は N -粒子系と断つたけれども式 (7) で一様分布を導入した後には、どの方程式も粒子数 N 、体積 V を含まず (これらの量は初期条件にのみ関係する) 熱力学的極限 ($N, V \rightarrow \infty, N/V = \text{finite}$) の式と見做し得る。

別に、「粗視化を導入すれば小さいパラメーターが現れるのではないか」という意見があった。私の見解としては、粗視化は、射影演算子の方法と並んで可逆な力学的方程式より非可逆なマスター方程式を導出する為になされる議論

であるが、パウリ以来半世紀に亘る研究を以てしても依然、曖昧さを払拭しきれない。本論は出発点の基本原則として力学的方程式ではなく、マスター方程式を採用したので、この議論に頼らなくても良いのが取柄である。確率論的ホルツマン方程式のランダム量が非ガウスのという結論は変更の要がない様である。

流体力学的近似でのランダム量の性格を考えるのに、今一度ランダウ・リフシッツの教科書を用いて見た。彼らは非常に大胆で直観的方法で、線型散逸系に関するオニサガー・マチュラツフ理論を援用している：流体の基礎方程式は保存則を満たす為、線型方程式ではないにも拘らず。線型系では、 n 時刻相関函数は閉じた方程式系とあるので、ランダム量の高次相関函数は物理量の n 時刻相関函数に影響しない。それでランダム量をガウスのと仮定するのが最も単純であるので、単純なものは真理という原則(?)により通常ガウスのと考えられている。さて、本稿に戻れば、近似(15)以降の議論はランダウ等の議論とほとんど平行している；式(16)は既に線型方程式で、その結果、流体力学的保存則の部分と無関係に、ストレス・テンソル等のランダム量を論じている。我々も亦、ランダウ等と同様、流体力学的近似ではランダム量($p'_{\mu\nu}$ 等)はガウスのと考えて良

い様である。分る間衝突が十分頻繁に起こる限り近似式 (15) が成立するが、この近似では重の高次式は無視される。式 (18) より分る様に、ランダム量 $p_{\mu\nu}''$, q_{μ}'' の高次相関函数は重の高次式に対応する。

確率論的ボルツマン方程式のランダム量は個々の衝突に関連しているので、ポアソンの式的であるが、流体力場のランダム量は非常に多数の衝突に関連しているのでガウ斯的である。

最後に、数学者の方々に、式 (31), (32) 等の「実用的な」解法を指示頂ける様お願いしたい。